

PAT-NO: JP02002114945A

**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 2002114945 A

TITLE: LIGHT DIFFUSION FILM-FORMING COATING FLUID COMPOSITION
AND FORMING METHOD OF LIGHT DIFFUSION FILM

PUBN-DATE: April 16, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUKUZAWA, MOTOTAKE	N/A
NAKASUMI, HIROYUKI	N/A
ISHII, KAZUHISA	N/A
SAKASHITA, YOSHIAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AZUMA KOGYO KK	N/A
NAGASE CHEMTEX CORP	N/A

APPL-NO: JP2001166848

APPL-DATE: June 1, 2001

PRIORITY-DATA: 2000234906 (August 2, 2000)

INT-CL C09D183/04 , C03C017/28 , C03C017/30 , C09D007/12 , C09D183/02 ,
(IPC): C09D185/00 , C09D201/00 , F21V003/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating fluid composition in order to form a light diffusion film suitable for coating a glass surface of a pipe type light bulb therewith.

SOLUTION: The light diffusion film-forming coating fluid composition comprises a metallic alkoxide and/or a mixture of a hydrolytic condensation polymer of the metallic alkoxide, an

inorganic white particle, and an organic white particle, and further according to demand, an organic polymer and/or an organic and inorganic composite polymer, the mixture of the metallic alkoxide is a mixture of a compound represented by the formula: $M1(OR2)_m$, (wherein M1 is a metal; R2 is independently a lower alkyl group; and (m) is a oxidation number of the metal, M1) and another compound represented by the formula: $R1_nM2(OR2)_{m-n}$, (wherein R1 is independently a lower alkyl group; M2 is a metal identical to or different from the M1; R2 is independently a lower alkyl group; (m) is a oxidation number of the metal, M2; and (n) is an integer of 1 or 2).

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114945

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl.

C09D183/04
C03C 17/28
C03C 17/30
C09D 7/12
C09D183/02
C09D185/00
C09D201/00
F21V 3/04

(21)Application number : 2001-166848

(71)Applicant : AZUMA KOGYO KK

NAGASE CHEMTEX CORP

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : FUKUZAWA MOTOTAKE

NAKASUMI HIROYUKI

ISHII KAZUHISA

SAKASHITA YOSHIAKI

(30)Priority

Priority number : 2000234906 Priority date : 02.08.2000 Priority country : JP

(54) LIGHT DIFFUSION FILM-FORMING COATING FLUID COMPOSITION AND FORMING METHOD OF LIGHT DIFFUSION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating fluid composition in order to form a light diffusion film suitable for coating a glass surface of a pipe type light bulb therewith.

SOLUTION: The light diffusion film-forming coating fluid composition comprises a metallic alkoxide and/or a mixture of a hydrolytic condensation polymer of the metallic alkoxide, an inorganic white particle, and an organic white particle, and further according to demand, an organic polymer and/or an organic and inorganic composite polymer, the mixture of the metallic alkoxide is a mixture of a compound represented by the formula: $M1(OR2)_m$, (wherein M1 is a metal; R2 is independently a lower alkyl group; and (m) is a oxidation number of the metal, M1) and another compound represented by the formula: $R1_nM2(OR2)_{m-n}$, (wherein R1 is independently a lower alkyl group; M2 is a metal identical to or different from the M1; R2 is independently a lower alkyl group; (m) is a oxidation number of the metal,

M2; and (n) is an integer of 1 or 2).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.05.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114945

(P2002-114945A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-73-7* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 G 0 5 9
C 0 3 C 17/28		C 0 3 C 17/28	A 4 J 0 3 8
17/30		17/30	A
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	
183/02		183/02	

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-166348(P2001-166348)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001.6.1)

(31) 優先権主張番号 特願2000-234908(P2000-234908)

(32) 優先日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 500356832

東工業株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目42番16号

(71) 出願人 000214250

ナガセケムテックス株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(72) 発明者 福澤 元健

東京都渋谷区本町6丁目29番10号

(72) 発明者 中澄 博行

大阪府河内長野市緑ヶ丘南6-15

(74) 代理人 100104673

弁理士 高橋 博道

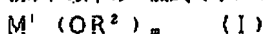
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光拡散膜形成用塗布液組成物および光拡散膜の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 管球などのガラス表面への塗布に適した光拡散膜を形成するための塗布液組成物を提供する。

【解決手段】 金属アルコキシドおよび／または金属アルコキシドの加水分解縮重合物の混合物と無機白色粒子と有機白色粒子と、更に必要により有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーを含有する光拡散膜形成用塗布液組成物であって、前記金属アルコキシドの混合物が、以下の一般式 (I) :

〔式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す〕で表される化合物と、以下の一般式 (II) :〔式中、 R^1 は独立して有機基を表し、 M^2 は M^1 と同一または異なる金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 n は金属 M^2 の酸化数を表し、 n は1または2の整数を表す〕で表される化合物；との混合物であることを特徴とする、光拡散膜形成用塗布液組成物。

(2)

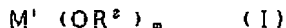
特開2002-114945

1

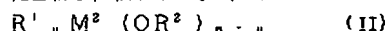
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシドおよび／または金属アルコキシドの加水分解縮重合物の混合物と、無機白色粒子と有機白色粒子とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子と、を含有する光拡散膜形成用塗布液組成物であって、前記金属アルコキシドの混合物が、以下の一般式(I)：



(式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す)で表される化合物と、以下の一般式(II)：



(式中、 R^1 は独立して有機基を表し、 M^2 は M^1 と同一または異なる金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 n は金属 M^2 の酸化数を表し、 n は1または2の整数を表す)で表される化合物；との混合物であることを特徴とする、光拡散膜形成用塗布液組成物。

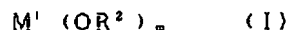
【請求項2】 さらに有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーを含有する、請求項1に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項3】 前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子である、請求項1または2に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項4】 前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料との混合物である、請求項1から3のいずれかの項に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項5】 金属アルコキシドおよび／または金属アルコキシドの加水分解縮重合物と、有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーと、無機白色粒子と有機白色粒子とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子と、を含有する光拡散膜形成用塗布液組成物であって、前記金属アルコキシドが、以下の一般式

(I)：



(式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す)で表される化合物であることを特徴とする、光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項6】 前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子である、請求項5に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項7】 前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料との混合物である、請求項5に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかの項に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物をガラス表面に塗布する工程、および塗布された該光拡散膜形成用塗布液組成物を乾燥する工程を含む、光拡散膜の形成方法。

【請求項9】 前記ガラスが管球であり、前記光拡散膜形成用塗布液組成物が該管球の内面に塗布される、請求項8に記載の光拡散膜の形成方法。

【請求項10】 請求項1から7のいずれかの項に記載の光拡散膜形成用塗布液組成物が塗布されて形成される光拡散膜を有する、ガラス製品。

【請求項11】 請求項10に記載のガラス製品を備えた、照明器具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光拡散膜形成用塗布液組成物、特に電球形蛍光ランプなどに用いられる管球の内面に形成される光拡散膜の形成用の塗布液組成物、ならびにこの塗布液組成物によって光拡散膜を形成する方法、この塗布液組成物が塗布されたガラス製品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、白熱電球に代えて、省電力化を目的として電球形の蛍光ランプがいくつか提案されている。このような電球形蛍光ランプは、U字形もしくはダブルU字型に成形した蛍光ランプを点灯管および安定器と共に一体化してガラスグローブ中に内蔵している。グローブ内面には、内蔵されている蛍光ランプからの光が均一に拡散されるように、無機白色顔料を塗布して光拡散膜が形成されるのが一般的である。

【0003】この無機白色顔料の塗布方法としては静電塗装方法および湿式塗装方法が知られている。静電塗装方法は従来から白熱電球に用いられており、シリカ微粉末等を静電塗装する方法である。湿式塗装方法は蛍光ランプ等に用いられている無機白色顔料を溶媒中に分散させた塗布液を用いる方法である。

【0004】しかし、静電塗装されたシリカ微粉末の膜は付着強度が弱いので、膜の一部が剥落するという欠点がある。これは、電球形蛍光ランプの場合には、白熱電球の場合とは異なり、グローブ内には空気が存在するため、空気中の水分等によるものと考えられる。

【0005】湿式塗装方法に用いられる塗布液としては、種々の成分を含むものが知られており、例えば、無機白色顔料をニトロセルロースのような粘結剤を含む有機溶媒中に分散させた懸濁液が知られている。また、特開昭58-155647号公報には、無機白色顔料を水性飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂および水溶性セルロース樹脂のうち少なくとも一種である粘結剤と共に水に分散させた懸濁液を用いる方法が開示されている。その他、例えば、セルロース誘導体樹脂、アミノ基変性シリコンオイル等を用いるもの、酢酸ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、コロイダルシリカ含有アクリル複合粒子エマルジョン、アクリルシリコン共重合体粒子エマルジョン等のエマルジョンを用いるもの、ならびにエポキシ基含有シランカップリング剤、アミノ基含

(3)

特開2002-114945

3

有シランカップリング剤、メタクリロキシ含有シランカップリング剤等のカップリング剤を用いるもの等が知られている。

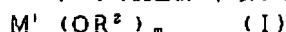
【0006】しかし、従来の塗布液を用いて形成した光拡散膜は、いずれも、長時間使用すると、膜の剥離、変色、泡の発生、剥離等の問題が生じる。例えば、水性飽和性ポリエステル樹脂、セルロース誘導体樹脂などを含む塗布液を用いて電球形蛍光灯のグローブ内に光拡散膜を形成した場合、ランプを長時間点灯すると、グローブ内の蛍光灯の紫外線および発生する熱が原因で、光拡散膜が黄色に変色することがある。また、アミノ基変性シリコンオイルを用いて形成した光拡散膜は、付着強度が弱い場合がある。酢酸ビニル-エチレン共重合体エマルジョンを用いた場合には、泡が原因による光拡散膜の外観不良が多発するという問題がある。コロイダルシリカ含有アクリル複合粒子エマルジョンを用いた場合、水の付着した部分の光拡散膜が剥離しやすく、アクリルシリコン共重合体粒子エマルジョンを用いた場合には、泡の発生は比較的少ないものの、付着強度は不十分である。また、エポキシ含有シランカップリング剤、アミノ基含有シランカップリング剤、メタクリロキシ含有シランカップリング剤等を用いた場合には膜の剥離は比較的起こりにくくなったものの、いずれもその性能は不十分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点を解決することにある。具体的には、強度に優れ、変色が少ない光拡散膜を形成するための塗布液組成物、ならびにその製造方法を提供することを目的とする。さらに本発明は、紫外線カット性の光拡散膜を形成する塗布液組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属アルコキシドおよび/または金属アルコキシドの加水分解縮重合物の混合物と、無機白色粒子と有機白色粒子とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子と、を含有する光拡散膜形成用塗布液組成物であって、前記金属アルコキシドの混合物が、以下の一般式(I)：



(式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す)で表される化合物と、以下の一般式(II)：



(式中、 R^1 は独立して有機基を表し、 M^2 は M^1 と同一または異なる金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 n は金属 M^2 の酸化数を表し、 n は1または2の整数を表す)で表される化合物と、との混合物であることを特徴とする、光拡散膜形成用塗布液組成物に関する。

【0009】好ましい実施態様においては、前記光拡散

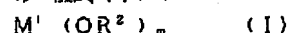
4

膜形成用塗布液組成物は、さらに有機ポリマーおよび/または有機無機複合ポリマーを含有する。

【0010】好ましい実施態様においては、前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子である。

【0011】好ましい実施態様においては、前記白色粒子は無機白色顔料と有機白色顔料との混合物である。

【0012】さらに本発明は、金属アルコキシドおよび/または金属アルコキシドの加水分解縮重合物と、有機ポリマーおよび/または有機無機複合ポリマーと、無機白色粒子と有機白色粒子とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子と、を含有する光拡散膜形成用塗布液組成物であって、前記金属アルコキシドが、以下の一般式(I)：



(式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す)で表される化合物であることを特徴とする、光拡散膜形成用塗布液組成物に関する。

【0013】好ましい実施態様においては、前記白色粒子が無機白色顔料と有機白色顔料とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子である。

【0014】好ましい実施態様においては、前記白色粒子は無機白色顔料と有機白色顔料との混合物である。

【0015】本発明は、また、前記いずれかの光拡散膜形成用塗布液組成物をガラス表面に塗布する工程、および塗布された該光拡散膜形成用塗布液組成物を乾燥する工程を含む、光拡散膜の形成方法に関する。

【0016】好ましい実施態様においては、前記ガラスが管球であり、前記光拡散膜形成用塗布液組成物が該管球の内面に塗布される。

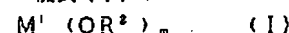
【0017】さらに、本発明は、前記光拡散膜形成用塗布液組成物が塗布されて形成される光拡散膜を有するガラス製品に関する。

【0018】また、本発明は、前記ガラス製品を備えた照明器具にも関する。

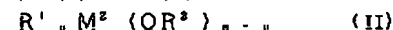
【0019】

【発明の実施の形態】上記のように、本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物は、金属アルコキシドおよび/または金属アルコキシドの加水分解縮重合物と、無機白色粒子と有機白色粒子とからなる群から選択される少なくとも一つの白色粒子と、を含有する。

【0020】本発明で用いられる金属アルコキシドは、一般式(i)：



(式中、 M^1 は金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^1 の酸化数を表す)で表される化合物、および以下の一般式(II)：



(式中、 R^1 は独立して有機基を表し、 M^2 は M^1 と同

(4)

特開2002-114945

5

一または異なる金属を表し、 R^2 は独立して低級アルキル基を表し、 m は金属 M^2 の酸化数を表し、 n は1または2の整数を表す)で表される化合物である。

【0021】上記金属アルコキシドの金属 M (M^1 および M^2 の総称)としては、ケイ素(Si)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)などが挙げられる。この中でも、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウムが好ましく用いられる。

【0022】上記一般式(II)で表される金属アルコキシドにおける有機基 R^1 は、置換または非置換の鎖状または環状の脂肪族基あるいは芳香族基であり得、アルキル基、アリール基、アラルキル基、およびアルケニル基が好ましく用いられる。好ましくは R^1 基中の炭素の数は1~24であり、さらに好ましくは1~18、最も好ましくは1~12である。

【0023】アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基のような鎖状アルキル基、およびシクロペンチル基、シクロヘキシル基などのようなシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基などが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基などが挙げられる。アルケニル基としてはビニル基などが挙げられる。置換アルキル基も好ましく用いられ、置換アルキル基としては、メタクリロキシプロピル基、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基、アミノプロピル基、アミノエチルアミノプロピル基、メルカプトプロピル基、ウレイドプロピル基、イソシアネートプロピル基、トリフルオロプロピル基などが挙げられる。各 R^1 は独立して選択される。

【0024】上記一般式(I)および(II)で表される金属アルコキシドにおける R^2 は低級アルキル基であり、特にC1~6アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、またはブチル基がより好ましい。各 R^2 は独立して選択される。

【0025】上記金属アルコキシドの金属 M の酸化数 m は2~8が好ましく、3~4がさらに好ましい。 R^1 基の数 n は1または2の整数を表す。

6

【0026】好ましい金属アルコキシドは、以下の一般式(Ia)：



(式中、 R^2 は独立して、C1~C6の鎖状または環状のアルキル基、C6~C9のアリール基、C7~C10のアラルキル基、C2~C5のアルケニル基、(メタ)アクリロキシ-C1~C4)アルキル基、グリシドキシ-C1~C4アルキル基を表し、 M はケイ素、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムを表し、 R^1 は独立してC1~C4のアルキル基を表し、 m は3または4を表し、 n は0~2の整数を表す)で表される。

【0027】金属 M がケイ素である場合、上記一般式(I)および(II)で表される金属アルコキシドはシランアルコキシドである。シランアルコキシドの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0028】チタンの金属アルコキシドとしては、テトライソプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタンなどが挙げられる。

【0029】ジルコニウムの金属アルコキシドとしては、テトラ- n -ブトキシジルコニウムなどが挙げられる。

【0030】アルミニウムの金属アルコキシドとしては、トリ- s -ブトキシアルミニウムなどが挙げられる。

【0031】上記各金属アルコキシドのホモオリゴマーおよびヘテロオリゴマーも、本発明の金属アルコキシドとして用いられる。

【0032】本発明においては、金属アルコキシドを加水分解縮重合物として用いるのが好ましい。金属アルコキシドの加水分解縮重合物は、当業者が通常行う方法で得られる。例えば、前記金属アルコキシドの1種または2種以上を混合して、適切な溶媒に溶解し、これに触媒と水とを加えて、混合、攪拌して反応させることにより、得られる。

【0033】以下、金属アルコキシドの加水分解縮重合物の具体的な調製について述べる。まず、金属アルコキシドの溶液を調製する。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールなどの低級アルコール；エチレン

(5)

特開2002-114945

7

8

リコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール誘導体；トルエン、キシレンなどの炭化水素；メチルエチルケトン、アセチルアセトンなどのケトン；酢酸エチル、アセト酢酸エチルなどのエステル；ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテルが挙げられる。これらの溶媒は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0034】上記のような溶媒に溶解された金属アルコキシドに、次いで、触媒と水を加えて反応させる。触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニアなどの塩基；ジブチルスズジラウリレート、ジブチルスズジアセテートなどの有機スズ化合物；アルミニウムトリシ（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）などの金属キレート化合物；ホウ酸ブトキシド、三フッ化ホウ素などのホウ素化合物が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0035】添加する水は、生成する縮重合物の重合度に影響を与える。水の添加量は、金属アルコキシドのアルコキシ基1モルに対して0.01～3.0モル程度であることが好ましい。

【0036】上記成分を十分に攪拌することにより、反応させる。攪拌は、通常、約0.5～16時間行われる。反応は室温で行ってもよく、あるいは反応調整のために加温または冷却してもよい。

【0037】上記のようにして調製した金属アルコキシド加水分解縮重合物の溶液を以下、ゾル液とも称する。ゾル液は以下の工程でそのまま用いてもよく、あるいは必要に応じてさらに任意の溶媒を加えてもよい。

【0038】本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物の調製において金属アルコキシドを加水分解縮重合物とせずに直接用いる場合には、金属アルコキシドを、上記のよう40 金属アルコキシドの加水分解縮重合物を調製する際に用いられるのと同様の溶媒に溶解して用いることができる。

【0039】上記のようにして調製した金属アルコキシド溶液および／または加水分解縮重合物のゾル液に白色粒子と、必要に応じて、有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーを加えて、必要に応じて適切な溶媒をさらに加え、十分攪拌し、分散させることにより、本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物（以下、コーティング液という場合がある）が調製される。

【0040】一般式（I）で表される金属アルコキシド（一般式（II）の $n=0$ の場合）を単独で用いるとクラックを発生するおそれがあるので、一般式（II）で表される金属アルコキシドと組合せるか、後述の有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーと組合せて用いられる。一般式（I）および一般式（II）で表される金属アルコキシドと、有機ポリマーおよび／または有機無機複合ポリマーと組合せて用いるのが、最も好ましい。

【0041】金属アルコキシドおよび／または加水分解縮重合物の量は塗布組成物全体に対して0.1～80重量%が好ましく、1～50重量%がより好ましく、1～30重量%が最も好ましい。0.1重量%未満では付着強度が弱くなる場合があり、80重量%を超えるとクラックを発生する虞がある。

【0042】本発明の光拡散膜形成用塗布組成物の調製方法には、特に制限がなく、上記以外の方法によっても調製される。前述のように、金属アルコキシドはホモオリゴマーまたはヘテロオリゴマーとして用いることもできる。金属アルコキシド類と、加水分解用の水と触媒を含む溶媒に白色粒子を添加したものとを分けて用意しておき、使用前に両者を混合攪拌して反応させて、コーティング液とすることもできる。白色粒子を界面活性剤などの分散剤を用いて、予めアルコールなどの適切な溶媒中で分散させておいてから、ゾル液に加えることもできる。

【0043】本発明に用いられる白色粒子としては、無機白色粒子または有機白色粒子、あるいは、無機白色粒子と有機白色粒子との混合物が挙げられる。無機白色粒子および有機白色粒子は、それぞれ、後述する特徴を有しており、使用目的、用途に応じて、適宜、選択して使用することができる。

【0044】無機白色粒子は、白色を呈する無機粒子をいい、無機白色顔料（例えば、酸化物、リン酸塩、炭酸塩、珪酸塩など）、クレイ、カオリン、タルクなど、白色の無機粒子であればどのようなものでも用いられる。特に、無機白色顔料が好ましく用いられる。

【0045】無機白色顔料のうち、金属酸化物としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、二酸化ケイ素（シリカ）などが挙げられる。リン酸塩としては、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛などが挙げられる。炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどが挙げられる。ケイ酸塩としては、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウムなどが挙げられる。これらの無機白色粒子の中でも、特に、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどの金属酸化物は紫外線を吸収する作用も有するので、紫外線カット性の光拡散膜の形成には特に適している。

【0046】有機白色粒子は白色を呈する有機粒子をいい、有機白色粒子は、光透過性および光吸収が無機物質

(6)

特開2002-114945

9

よりも向上するという特徴。そして比重が無機物質よりも非常に小さいため均一に分散できるという特徴を有する。有機白色粒子としては、有機白色顔料、白色を呈する有機ポリマーあるいは白色を有する有機無機複合ポリマーなどが例示される。これらの有機白色粒子の中でも、特に、有機白色顔料は隠蔽力も有するので、隠蔽性の光拡散膜の形成には特に適している。

【0047】有機白色顔料としては、アルキレンビスメラミン誘導体、ビスチルベンズルホン酸誘導体-第4級アンモニウム化合物複合塩などが挙げられ、特にアルキレンビスメラミン誘導体が好適に使用される。アルキレンビスメラミン誘導体としては、例えば、特開平6-122674号公報に記載のようなエチレンビスメラミン、N,N'-ジシクロヘキシルエチレンビスメラミン、N,N'-ジメチルエチレンビスメラミン、プロピレンビスメラミンなどが挙げられる。

【0048】白色を呈する有機ポリマーとしては、例えば、ポリスチレン微粒子、ベンゾグアナミン微粒子、メラミン微粒子、アクリル微粒子などが挙げられる。白色を呈する有機無機複合ポリマーとしては、例えば、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、疎水化シリカパウダーなどが挙げられる。

【0049】以上の白色粒子（無機白色粒子および有機白色粒子）の具体例は、いずれも例示であり、白色粒子であれば、これらの具体例に限定されないことはいくまでもない。

【0050】これらの白色粒子は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。すなわち、無機白色粒子同士、有機白色粒子同士、複数の無機白色粒子と有機白色粒子との組み合わせであってもよい。

【0051】本発明に用いられる有機ポリマーとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ブチラル樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。これらの有機ポリマーは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

【0052】本発明に用いられる有機無機複合ポリマーとしては、シリコーンオイル、シリコーンレジン、シリコーンゴム、シリコーン変性アルキッド樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、シリコーン変性アクリル樹脂、シリコーン変性ポリエステル樹脂などが挙げられる。これらの有機無機複合ポリマーは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。また、有機ポリマーと有機無機複合ポリマーとを組み合わせて用いてもよい。

【0053】本発明によれば、上記のようにして得られた光拡散膜形成用塗布液組成物をガラス表面に塗布し、そして、塗布された塗布液組成物を乾燥することによって、ガラス表面に光拡散膜形成用塗布液組成物が形成される。

【0054】塗布工程はディップコート、スピンコー

10

ト、スプレーコート、シャワーコート、フラッシングコートなどの当業者が通常用いる任意の方法によって行うことができる。塗布膜の厚さは、乾燥後、好ましくは0.01 μ m~10 μ mであり、さらに好ましくは0.1 μ m~10 μ mであり、最も好ましくは0.5 μ m~5 μ mである。0.01 μ mより薄いと不透明性がなくなるので好ましくなく、10 μ mを超えるとクラックが発生する。

【0055】塗布された組成物の乾燥は、20℃以上であればよいが、好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上で、約1~60分間行われる。本発明の方法によれば、塗布液組成物を低温（100℃以下）で乾燥できるため、焼成の必要がない。そのため、製造工程が短く、作業も容易となり、乾燥コストも大きく減少する。

【0056】このようにして得られた光拡散膜は、強度に優れ、また熱などによる変色が少ない。例えば、従来の有機樹脂（例えば、アクリル樹脂エマルジョン）を含む光拡散膜は250℃で焦げて変色するのに対し、本発明による光拡散膜は250℃でも変色しないことが見いだされた。また、特に、酸化亜鉛などの紫外線吸収性のある白色粒子を用いることにより、紫外線吸収性の光拡散膜を形成することができるため、従来から用いられている白色電球と比べて紫外線がカットできる。

【0057】本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物を塗布するガラスは好ましくは管球であり、特に好ましくは、電球形蛍光灯用のガラスグローブである。本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物は、好ましくは管球の内面に塗布される。

【0058】本発明によれば、上記のように形成された光拡散膜を有するガラス製品、ならびにそのようなガラス製品を備えた照明器具もまた提供される。好ましくは本発明の照明器具は電球形蛍光灯である。

【0059】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

【0060】（実施例1）

（ゾル液の製造例）製造例1：テトラメトキシシラン30.8g、エタノール62.6g、硝酸0.1gおよび水6.5gを混合し、この混合物を室温で4時間攪拌して、ゾル液1を得た。

【0061】（コーティング組成物の調製および塗膜の形成）製造例1で調製したゾル液100gと、シリコーンレジン30g、炭酸カルシウム15g、酸化チタン15g、イソプロパノール140gとを攪拌機にて十分混合して、コーティング組成物を得た。

【0062】得られたコーティング組成物をガラス基板の上に500rpmの速度でスピンコーティングした。得られた塗膜を50℃において5分間乾燥した。得られた塗膜は優れた均質性を示し、また優れた付着強度を示

(7)

特開2002-114945

11

12

した。なお、均質性は外観を目視で評価し、泡の発生、色むら、凝集物がない場合を○、いずれか一つでもある場合を×と評価した。

【0063】また、付着強度は、水滴を塗膜の上に落とし、18時間放置した後の塗膜の外観で評価し、膨れ、クラック、剥離のない場合を優れている(○)と評価し、膨れ、クラック、剥離のいずれか一つでもある場合*

*を付着強度が低い(×)と評価した。

【0064】(実施例2～18)以下の表1、表2および表3に記載の成分を用いて、コーティング組成物を調製し、実施例1と同様にガラス基板の上に塗膜を形成し、評価した。結果を表2および表3に示す。

【0065】

【表1】

	製 造 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
テトラメキシラン	30.8	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0			
フェニルトリメキシラン		27.8							
ビニルトリメキシラン			20.7						
γ-メタクリロキシプロピルトリメキシラン				34.8					
γ-グリッドメキシロビニルトリメキシラン					33.1				
メチルトリメキシラン						18.0			
テトラメタロキシメタン							14.2		
テトラメタロキシメタノール								14.2	
トリメタロキシアルミニウム									12.3
エチレンジクロロモノイソプロピルエーテル								83.8	
アセト酢酸エチル							13.0		6.5
水	6.5	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	1.8	1.8	1.8
硝酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エタノール	82.8								
イソプロパノール		57.9	66.0	50.9	52.6	66.7	70.9		79.3
合計	100	100	100	100	100	100.0	100	100	100

(数字はg)

【0066】

※ ※ 【表2】

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
使用溶剤(製造例)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ソル	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シリコンメタン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
アクリルポリオール									
ポリエステルポリオール									
ポリエーテルポリオール									
ポリイソシアネート									
エポキシ樹脂									
ポリビニルピラロール									
炭酸カルシウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15
酸化チタン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
酸化亜鉛									
酸化アルミニウム									
シリカ									
イソプロパノール	140	140	140	140	140	140	140	140	140
均質性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
付着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(数字はg)

【0067】

【表3】

(8)

特開2002-114945

13

14

	実 例										比較例	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	1	2
使用シール(製造例)	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
シリ	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
シリコン	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
アクリルエーテル	30						30	30	30	100*		
ポリエーテルポリオール		30										
ポリエーテルポリオール			30									
ポリブタジーン				20								
エチレン/ビニルアルコール					15							
ポリビニルアルコール						15						
セロース												100
炭酸カルシウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15			
酸化チタン	15	15	15	15	15	15	15	15	15			
酸化亜鉛							10					
酸化アルミニウム								10				
シリカ									10			
酸化チタン/エポキシ										100		
炭酸カルシウム												100
イソブチルアルコール	110	110	110	120	125	125	110	110	110			
水												
酢酸ブチル												
均質性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
付着強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

*1)アクリル樹脂エマルジョン

(数字は%)

【0068】この結果は、本発明の光拡散膜形成用塗布液組成物は、いずれも、均一性に優れ、また得られた塗膜は均質で、付着強度も優れていた。さらに、熱処理

40

(150℃以上)しなくとも塗膜としての十分な性能が得られることが示された。

【0069】(実施例19～23)以下の表4に記載の

成分を用いて、コーティング組成物を調製し、実施例1と同様にガラス基板の上に塗膜を形成し、評価した。結果を表4に示す。

【0070】

【表4】

(9)

特開2002-114945

15

16

	実 施 例				
	19	20	21	22	23
使用ワル(製造例)	2	2	2	2	2
ワル	100	100	100	100	100
シリコンワル	30	30	30	30	30
アクリルワル	30	30	30	30	30
炭酸カルシウム	30				
酸化アルミニウム		15			
シリカ			15		
リン酸カルシウム				30	
有機白色顔料*	15	15	15	15	45
イソシアナート	95	110	110	95	95
均質性	○	○	○	○	○
付着強度	○	○	○	○	○

(数字はg)

*: SHIGENOX OWP(ハッコーケミカル(株)製)

【0071】なお、有機白色顔料として、SHIGENOX OWP(ハッコーケミカル(株)製)を用いた。この有機白色顔料は、無機白色粒子と比べて比重が著しく小さく、この有機白色顔料を用いた実施例19～23の光拡散膜形成用塗布液組成物は、特に均一性に優れており、得られた塗膜は均質で、付着強度も優れており、光透過性、光集中度が向上した(データ示さず)。そして、さらなる熱処理(150℃以上)を施さなくとも塗膜としての十分な性能が得られることが示された。

【0072】(実施例24)実施例1～23で得られたコーティング組成物を球形の透明ガラスグローブ内面に塗布し、50℃の温風で乾燥した。得られた塗膜は、均質で、付着強度が強く、膜の脱落は生じなかった。また250℃に加熱しても変色は見られなかった。比較として、アクリル樹脂エマルジョン100g、酸化ジルコニウム100g、水100gからなる組成物を用いて同様にして得られた塗膜(比較例1)は、泡が発生して均質性に劣り、また膜の膨れが生じて付着強度が劣ることがわかった。さらに、比較例2として、セルロース樹脂100g、炭酸バリウム100g、酢酸ブチル100gからなる組成物を用いて同様にして得られた塗膜は、均質ではあったが膜の剥離が生じて、付着強度が劣ることがわかった。

【0073】(実施例25)本発明による光拡散膜形成用塗布液組成物をコーティングしたガラスグローブと従来品のガラスグローブとの強度を比較する試験(ボール*

*ドロップテスト)を行った。

【0074】ボールドロップテストの手順は以下の通りである：

(1)長手方向に10cmごとに側面に穴を開けたパイプを準備する。

(2)パイプを試料(ガラスグローブ)の上に垂直に立て、鋼球(重さ55g)を下から順に高さ10cm、20cm、30cm...の穴から入れて、試料の上に落下させる。

(3)試料が破損した時点の穴の高さXを記録する。

【0075】本発明の塗布液組成物(実施例17)および従来品の塗布液組成物(比較例1)を用いて同様に内面をコーティングしたガラスグローブを用いて、ボールドロップテストを行った。その結果、従来品ではn=10で、Xの平均値は60cmであったのに対し、本発明の実施例17の塗布液組成物を用いたガラスグローブではn=10でXの平均値は96cmであった。

【0076】

【発明の効果】上記のように本発明によれば、強度に優れ、変色が少ない光拡散膜が提供される。また、本発明の方法により得られる光拡散膜は、特に点光源型光ランプにおける使用に適している。さらに、紫外線カット性に優れた酸化亜鉛などの白色粒子を用い、膜厚などを調節して透明に近い光拡散膜を形成することにより、特に、紫外線の強い水銀灯などへの適用が期待される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C09D 185/00

201/00

F21V 3/04

識別記号

FI

C09D 185/00

201/00

F21V 3/04

フィード(参考)

C
F

(10)

特開2002-114945

(72)発明者 石井 一久

兵庫県伊丹市千僧5丁目41番地 ナガセケ
ムテックス株式会社伊丹工場内

F ターム(参考) 4C059 AA07 AC07 AC30 FA01 FA05

FA15 FA16 FA17 FA19 FA20

FA21 FA28 FB06

(72)発明者 阪下 好顕

兵庫県伊丹市千僧5丁目41番地 ナガセケ
ムテックス株式会社伊丹工場内

4J038 CC022 CE022 CG002 DA162

DA172 DB002 DD002 DL031

DL032 DM021 DN022 HA216

HA266 HA426 HA436 HA526

HA536 KA06 NA19 NA24

PB08 PC03